

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-258467

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 3/02	L A V			
// B 2 9 K 33:00				
101:12				

審査請求 有 請求項の数3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-74422

(22) 出願日 平成6年(1994)3月18日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 野明 周夫

千葉県市原市大厩786番地10

(74) 代理人 弁理士 野中 克彦

(54) 【発明の名称】 易崩壊性成形物および製造方法

(57) 【要約】

【目的】 澱粉系高分子を含む組成物からなる成形物であって、保存時にはカビの発生を防ぎ、成形品を活用した後では微生物等により崩壊する易崩壊性成形物およびこの製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 澱粉系高分子、水分および熱可塑性樹脂からなる組成物中の澱粉系高分子の配合量が5～80重量%であり、澱粉系高分子が生澱粉または／及びこの生澱粉を変成した変成澱粉系高分子であり、かつこの組成物の成形物表面を防かび剤で被服することを特徴する易崩壊性成形物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 澱粉系高分子、水分および熱可塑性樹脂からなる組成物中の澱粉系高分子の配合量が 5～80 重量%であり、澱粉系高分子が生澱粉または／およびこの生澱粉を變成した變成澱粉系高分子であり、かつこの組成物の成形物表面を防かび剤で被服することを特徴する易崩壊性成形物。

【請求項 2】 ・熱可塑性樹脂が生物分解性熱可塑性樹脂であり、

・組成物中の水分の配合量が 0.5～30 重量%であり、

・生物分解性熱可塑性樹脂がエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物または／およびポリカプロラクトンであり、

・變成澱粉系高分子が、生澱粉を變成した化学変性澱粉誘導体、化学分解変性澱粉、酵素変性澱粉、物理的変性澱粉及びこれらの混合物であり、

・組成物の成形物表面の防かび剤被服量が  $2 \sim 40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  であり、かつこの防かび剤が、ソルビン酸、ソルビン酸塩類、 $\epsilon$ -ポリリジン、イソチオシアン酸アリルから選ばれた食品保存剤及びこれらの混合物である請求項 1 の易崩壊性成形物。

【請求項 3】 澱粉系高分子、水分および熱可塑性樹脂からなる組成物中の澱粉系高分子の配合量が 5～80 重量%であり、澱粉系高分子が生澱粉または／およびこの生澱粉を變成した變成澱粉系高分子であり、熱可塑性樹脂が生物分解性熱可塑性樹脂である組成物を用い造粒物とし、次いで金型またはロールに pH 3～8 の防かび剤水溶液を塗布し、先の造粒物を用い成形することで、金型またはロールに塗布された防かび剤を転写する易崩壊性成形物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0010】

【産業上の利用分野】 本発明は易崩壊性成形物およびこの製造方法に関し、さらに詳しくは、澱粉系高分子を含む組成物からなる成形物であって、保存時にはカビの発生を防ぎ、成形品を活用した後では微生物等により崩壊する易崩壊性成形物およびこの製造方法に関する。

## 【0011】

【従来の技術】 従来の澱粉系高分子を含む生物分解性成形物は、微生物によって分解し、堆肥となり、その後水と炭酸ガスへと自然分解し、ゴミ処理問題等に役立つ優れた機能を持つので、カビが発生しやすい。多糖類等を長期保存する手段としては特公昭 63-32149 の陰イオン系界面活性剤を含ませたり、特公昭 63-32150 の低温保存が知られる。

## 【0012】

【本発明が解決しようとする課題】 しかし従来の生物分解性成形物からなる成形品は、保存時にカビが発生するので利用価値を全く失ってしまう問題点を有している

ので保存管理費用が極めて大きく、工業的な利用を妨げる原因となり、長期保存剤を含ませると、生分解性をそこなおそれがある。本発明者は、かかることから、保存時にカビの発生による利用価値を失なうことなく、活用後の廃棄処分時には容易に崩壊する成形物を得るべく鋭意研究を行い、本発明を完成した。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記の構成を有する。

(1) 澱粉系高分子、水分と熱可塑性樹脂からなる組成物中の澱粉系高分子の配合量が 5～80 重量%であり、澱粉系高分子が生澱粉または／およびこの生澱粉を變成した變成澱粉系高分子であり、かつこの組成物の成形物表面を防かび剤で被服することを特徴する易崩壊性成形物であり、(2) 澱粉系高分子、水分と生物分解性熱可塑性樹脂からなる組成物であり、組成物中の水分の配合量が 0.5～30 重量%であり、生物分解性熱可塑性樹脂がエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物または／およびポリカプロラクトンであり、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は、エチレン含量が 0.01～60 モル%、分子量が 100～500000、ケン化率が 0.01～99.99% であるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物であり、變成澱粉系高分子が、生澱粉を變成した化学変性澱粉誘導体、化学分解変性澱粉、酵素変性澱粉、物理的変性澱粉であり、組成物の成形物表面の防かび剤被服量が  $2 \sim 40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  であり、かつこの防かび剤が、ソルビン酸、ソルビン酸塩類、 $\epsilon$ -ポリリジン、イソチオシアン酸アリル及びこれらの混合物である上記の易崩壊性成形物であり、(3) 澱粉系高分子、水分および熱可塑性樹脂からなる組成物中の澱粉系高分子の配合量が 5～80 重量%であり、澱粉系高分子が生澱粉または／およびこの生澱粉を變成した變成澱粉系高分子であり、熱可塑性樹脂が生物分解性熱可塑性樹脂である組成物を用い造粒物とし、次いで金型またはロールに pH 3～8 の防かび剤水溶液を塗布し、先の造粒物を用い成形することで、金型またはロールに塗布された防かび剤を転写する被服量  $2 \sim 40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  の防かび剤が塗布された易崩壊性成形物の製造方法である。

【0014】 以下本発明を詳細に説明する。本発明の易崩壊性成形物は、澱粉系高分子、水分と熱可塑性樹脂からなる組成物中の澱粉系高分子の配合量が、5～80 重量%であり、澱粉系高分子が、生澱粉または／およびこの生澱粉を變成した變成澱粉系高分子であり、かつこの組成物の成形物表面を防かび剤で被服することを特徴する。

【0015】 本発明に使用する澱粉系高分子としては、生澱粉またはこの生澱粉を變成した變成澱粉系高分子である。すなわち生澱粉が、トウモロコシ澱粉、ワラビ澱粉、クズ澱粉、馬鈴薯澱粉、小麦澱粉、キッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、モロコシ澱粉、豆澱粉、

ハス澱粉、ヒシ澱粉、甘藷澱粉等であり、変成澱粉系高分子が、生澱粉を変成した化学変性澱粉誘導体、化学分解変性澱粉、酵素変性澱粉、物理的変性澱粉である。化学変性澱粉誘導体として、アリルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、燐酸架橋澱粉、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、キサトゲン酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、尿素燐酸エステル化澱粉、燐酸エステル化澱粉が例示でき、化学分解変性澱粉としてジアルデヒド澱粉、酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉等が例示でき、酵素変性澱粉として加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等が例示でき、物理的変性澱粉として $\alpha$ -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等が例示できる。

【0016】 本発明の組成物は、澱粉系高分子を含有する組成物であって、組成物中の澱粉系高分子の配合量が、5～80重量%であり、さらに好ましくは20～60重量%である。澱粉系高分子が5重量%以上であると、生物分解性がよくかつ寸法安定性を有し、加工性に優れるので好ましい。また本発明の組成物中の澱粉系高分子の配合割合は、80重量%以下である80重量%を越えると、組成物中の流動性改良剤としての熱可塑性樹脂の配合割合が少なく流動不良となり、熱可塑性樹脂を多く配合することにより流動性が改善し成形加工性が良好になる。

【0017】 本発明の組成物には水分が含まれ、好ましくは0.5～30重量%、さらに好ましくは2～15重量%である。水分量は澱粉系高分子中に含まれたものでもよく、組成物中に水分を補給してもよく、造粒物後に補給してもよい。この水分を含有することにより、本発明の成形性と使い易さを良好にする。本発明の熱可塑性樹脂は、生物分解性熱可塑性樹脂が好ましく、この生物分解性熱可塑性樹脂としてエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ジカルボン酸グリコール反応物等がある。

【0018】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物とは、酢酸ビニルとエチレンを共重合させたのち、ビニルエステル基を部分的に加水分解することにより得られたポリマーからなることを特徴とする。中でもエチレン含量が0.01～60モル%、分子量が100～500000、ケン化率が0.01～99.99%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が、さらにエチレン含量が20～60モル%、ケン化率が50%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が生物分解性、流動性ともに優れ好ましい。

【0019】 また流動性改良剤としてさらに熱可塑性樹脂を加えてもよく、このような熱可塑性樹脂としてポ

リオレフィン、ビニルポリマー、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリアセタール、熱可塑性重縮合物、ポリアリールエーテル、熱可塑性ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアルキレンテレフタレート、アルキレン/ビニルエステルコポリマー、アルキレン/アクリレート又はメタクリレートコポリマー、ABSコポリマー、スチレン/アクリロニトリルコポリマー、アミドエーテル、アミドエステルのブロックコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマー(EVA)、エチレン/アクリル酸コポリマー(EAA)、エチレン/エチルアクリレートコポリマー(EEA)、エチレン/メタクリレートコポリマー(EMA)、スチレン/アクリレートニトリルコポリマー(SAN)、エチレン/無水マレイン酸コポリマー、アミドエーテル、アミドエステルのブロックコポリマー、ウレタンエーテル、ウレタンエステルのブロックコポリマーなどを例示できる。またこのような熱可塑性樹脂は低分子量であることにより生物分解性熱可塑性樹脂となり易い。

【0020】 本発明の組成物には、また必要に応じて充填剤、潤滑剤、離型剤、可塑剤、発泡剤、安定剤、増量剤、改質剤、流動加速剤、着色剤、顔料を添加できる。潤滑剤として、グリセリンやステアリン酸がなかでも良い。

【0021】 本発明の易崩壊性成形物は、上記組成物の成形物表面を防かび剤で被覆してある。成形品表面の防かび剤被覆量は、 $2\sim 40\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であることが好ましい。防かび剤が、ソルビン酸、ソルビン酸塩類、 $\epsilon$ -ポリリジン、イソチオシアン酸アリルなどに例示できる食品用保存剤が好ましいが、フェノール類、ナフテン酸金属塩、サリチルアニリドなどに例示できる毒性を有する防かび剤であってもよい。ただし、易崩壊性成形物を食品容器など使用するときには安全性の点から食品用保存剤に限定される。

【0022】 本発明に係る食品用保存剤とは、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、安息香酸、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、プロピオン酸、プロピオン酸カルシウム、プロピオン酸ナトリウム、パラオキシ安息香酸イソブチル、パラオキシ安息香酸イソプロピル、パラオキシ安息香酸エチル、パラオキシ安息香酸メチル、パラオキシ安息香酸ブチル、パラオキシ安息香酸プロピル、デヒドロ酢酸、デヒドロ酢酸ナトリウム、オルトフェニールフェノール、オルトフェニールフェノール塩、チアベンダゾール、ジフェニール、グリシン、酢酸、酢酸塩、乳酸、クエン酸、アジピン酸、アルコール類、亜硝酸ナトリウム、 $\epsilon$ -ポリリジン、エタノール、エゴノキ抽出物、カワラヨモギ抽出物、しらこんたん白、ヒノキチオール抽出物、ガラクトン酸からなるペクチン

分解物、フィリリンからなるレンギョウ抽出物、イチジク葉抽出物、オレガノ抽出物、脂肪酸やフラボノイド等からなる柑橘種子抽出物、フラボノイドからなるカンゾウ油性抽出物、オイゲノール等からなるクローブ抽出物、スチルベン誘導体からなるクワ抽出物、コウジ酸、シソ抽出物、シナモン抽出物、シネオールやカンファー等からなるセージ抽出物、ジンゲオールやショウガオールからなるショウガ抽出物、シネオールやカンファー等からなるセージ抽出物、ポリゴジアルからなるタデ抽出物、カテキン類からなる茶抽出物、生大豆抽出物、ニンニク抽出物、オイゲノールやチモール等からなるピメンタ抽出物、ポリフェノール化合物からなるブドウ果皮抽出物、フラボノイド等からなるプロポリス抽出物、ペプタイド等からなるベニコウジ分解物、ピネン等からなるペパー抽出物、バクチオールからなるホコッシ抽出物、モウソウチク抽出物、モミガラ抽出物、リゾチーム、ローズマノールやカルバクノール等からなるローズマリー抽出物、イソチオシアン酸アリルからなるワサビ抽出物、ナツメグ抽出物、メース抽出物、ハッカ抽出物、ユーカリプタス抽出物、パセリーシード抽出物、マジュラム抽出物、タイム抽出物、コリアンダー抽出物、ササfras抽出物、ローレル抽出物、キャラウェイ抽出物、ディル抽出物、アニス抽出物、オニオン抽出物、クローブ抽出物、オレガノ抽出物、セイボリー抽出物、タイム抽出物、クミン抽出物、キャラウェイ抽出物、プロタミン、キトサン、メラノイジン、寒天オリゴ糖、ベタインの単独使用と二種以上の組み合わせ使用およびpH特性変更の為のグルコン酸、酒石酸、乳酸、グリシン、フィチン酸、重合リン酸、リンゴ酸、リン酸、タイニン酸、没食子酸、脂肪酸、エラグ酸、コウジ酸などを例示できる。

【0023】 本発明に係る組成物から易崩壊性成形物の成形加工方法は、射出成形法、押し出し成形法、インフレーションフィルム成形法、デフレーションフィルム成形法、Tダイフィルム成形法、コートハンガーダイフィルム成形法、ラミネーション成形法、モノフィラメント押し出し成形法、複合モノフィラメント押し出し成形法、溶融繊維紡糸成形法、Tダイ型押し出しシート成形法、コートハンガーダイ型押し出しシート成形法、押し出しブロー成形法、押し出しパイプ成形法、射出ブロー成形法、シートブロー成形法、延伸ブロー成形法、多層ブロー成形法、直接真空成形法、ドレイブ真空成形法、エア・リップ真空成形法、プラグアシスト真空成形法、エア・クッション真空成形法、加圧成形法、雄雌成形法、スリップ成形法、押し出しプロフィール成形法、押し出し発泡法、押し出し被覆成形法、カレンダー加工シート成形法、カレンダー加工フィルム成形法、カレンダー加工レザー成形法、圧縮成形法、トランスファ成形法などであり、加工法を特定するものではない。

【0024】 本発明に係る易崩壊性成形物の製造方法

は、上記組成物を混練して加工成形し、次いで成形物表面を防カビ剤を塗布することとを特徴とする。防カビ剤の塗布方法は成型物への直接塗布でもよく、金型またはロールへ防カビ剤を塗布し、これから転写する方法でもよい。中でも転写法であれば、溶融状態で組成物を加熱滅菌し、防カビ剤の塗布された金型で成形、または防カビ剤を塗布したロールを用い成形するので、成形物表面の雑菌付着が少なくできるので保存性の優れた成型物が得られ好ましい。

【0025】 また防カビ剤は、エタノール水溶液などの溶媒に溶解して塗布することにより均一に塗布できる。この水溶液はpH3～8が好ましく、さらに好ましくはpH4～7である。この範囲のpHの水溶液を用いることにより金型などを腐食することなく、同時に抗菌作用がある。金型を用い転写する方法は、成形金型へ食品用保存剤をスプレーによる噴霧塗布や刷毛塗りで塗布し、この塗布した金型へ易崩壊性組成物を成形加工することにより、表面のみを食品用保存剤で被われた易崩壊性成形物を得る方法である。このような金型を用い成形する方法として射出成形法、押し出しブロー成形法、射出ブロー成形法、シートブロー成形法、延伸ブロー成形法、多層ブロー成形法、直接真空成形法、ドレイブ真空成形法、エア・リップ真空成形法、プラグアシスト真空成形法、エア・クッション真空成形法、加圧成形法、雄雌成形法、スリップ成形法、押し出しプロフィール成形法、押し出し発泡法、圧縮成形法、トランスファ成形法がある。

【0026】 また押し出し成形の転写方式は、押し出し加工しながら接触するロールにて成形物の表面へ防カビ剤を転写する製造方法である。例えば、防カビ剤の入った容器の中へどぶ浸けする方法、スプレー噴霧塗布方法および刷毛塗りで塗布方法でロールへ防カビ剤を塗布し、このロールへフィルムなどの成形品を接触することにより、成形物表面を防カビ剤で被われた成形物を得る製造方法である。このような押し出し成形法として、溶融繊維紡糸成形法、押し出し成形法、インフレーションフィルム成形法、デフレーションフィルム成形法、Tダイフィルム成形法、コートハンガーダイフィルム成形法、ラミネーション成形法、モノフィラメント押し出し成形法、複合モノフィラメント押し出し成形法、溶融繊維紡糸成形法、Tダイ型押し出しシート成形法、コートハンガーダイ型押し出しシート成形法、押し出し被覆成形法、カレンダー加工シート成形法、カレンダー加工フィルム成形法、カレンダー加工レザー成形法がある。

【0027】 以下に本発明を実施例によって説明するが、一部の例を示すものであり、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】 (実施例 1) 山口制作所製40mm単軸押し出し機YE-40にてリップクリアランス

1. 2mmのコートハンガーダイを用い、エチレン10

モル%を含むエチレン・酢ビコポリマー、90%ケン化率の部分ケン化のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(比重1.27)55.8重量%、水分6重量%、トウモロコシ澱粉38重量%、チタンホワイト0.1重量%およびグリセリン0.1重量%の組成物からなるフィルムを得た。シリンダー温度は130℃から146℃であり、ダイスは143℃であった。スクリュウ回転数は1分間に31回転で、モーター負荷電流は23Aであった。このフィルムの厚さは一定であり、フィルムの表面は均一性を持ち、サメ肌の発生がなかった。0.3% $\epsilon$ -ポリリジン(チッソ株式会社製)を含有した70%エタノール水溶液の入った容器の中へ塗布ゴムロールをどぶ漬けし、この塗布ゴムロールで上記フィルム両面へ転写し、最終製品で $35\mu\text{g}/\text{cm}^2$ のフィルムを製造した。また、塗布ゴムロールを接触させずに $\epsilon$ -ポリリジンで被わないフィルムも製造した。フィルムの引き取り速度は17m/minであり、得られたフィルムの厚さは50 $\mu\text{m}$ であった。

【0029】 製造した2種類のフィルムのそれぞれへ、黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養した結果、経過日数5日間で $\epsilon$ -ポリリジンでおおわなかったフィルムは黒カビが発生し、微生物による易崩壊性の性質が発現した。 $\epsilon$ -ポリリジンでおおったフィルムは経過日数60日間が過ぎても全く黒カビは認められず、商品価値の高いものであった。この $\epsilon$ -ポリリジンでおおったフィルムの表面を水濡れ雑巾で拭きあげた後、上記と同様に黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養したところ、経過日数5日間で黒カビが発生し、微生物による易崩壊性の性質が発現した。堆肥中で25日間分解させると成形物は原型を失った。この結果から、本発明の易崩壊性成形物は、保存時には保存性に優れ、使用放置後は易崩壊性に優れていた。

【0030】 (実施例 2) 日精樹脂工業(株)の50mm径スクリュウの射出成形機(最高射出圧力1435Kg/cm<sup>2</sup>: FE160S25ASE A16M221)を利用して、22モル%のエチレンを含む変性エチレン・酢ビコポリマーで85%ケン化率の部分ケン化ポリビニアルコール54.6重量%に水分9%、ジャガイモ澱粉、38重量%およびタルク0.6重量%の成分からなる組成物を以下の条件で射出成形し、加工成形物を得た。射出タイマ 22.0 sec、冷却タイマ 20.0 sec、中間時間タイマ 5.0 sec、計量開始時期タイマ 0.5 sec、射出装置後退開始時期タイマ 0.1 sec、V5射出五次速度 15%、V4射出四次速度 15%、V3射出三次速度 15%、V2射出二次速度、15%、V1射出一次速度 15%、TP2射出二次圧力時間 20 sec、S5射出二次圧力切換位置 15.0 mm、S4射出五次速度切換位置 0.1 mm、S3射

出四次速度切換位置 20.0 mm、S2射出三次速度切換位置 30.0 mm、S1射出二次速度切換位置 60.0 mm、SM計量停止位置130 mm、SDデコンプレッション位置 2.0 mm、P3射出三次圧力 1%、P2射出二次圧力 27%、P3射出一次圧力 45%、オーバーバック防止タイマ 0.1 sec、射出ブリード OFF、VSスクリュウ回転速度設定器 17%、スクリュウ背圧力設定器 1%、スクリュウ回転切替スイッチ 高速、加熱温度 150HN 156H1 151H2 132H3、金型温度の設定値は27℃である。

【0031】 グルコン酸でpH5にした0.3%のソルビン酸カリ(チッソ株式会社製)を含む70%エタノール水溶液をスプレー噴霧にて金型の両内面へ散布し、この金型へ上記市販の澱粉系高分子含有組成物を射出成形し、転写法による食品用保存剤が38 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で塗布されたトレイ容器を製造した。また、食品用保存剤を塗布しないトレイ容器の加工成形物も製造した。製造した2種類のトレイ容器のそれぞれへ黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養した結果、経過日数3日間でソルビン酸カリでおおわれなかったトレイ容器には黒カビが発生し、ソルビン酸カリでおおったトレイ容器は経過日数45日間が過ぎても全く黒カビは認められず、チッソ株式会社製ソルビン酸カリに抗菌作用がある事が証明され、保存性に優れた易崩壊性樹脂容器成形物を製造した。

【0032】 グルコン酸でpH5にした0.3%のソルビン酸カリでおおったトレイ容器の表面を水濡れ雑巾で拭きあげた後、黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養したところ、経過日数3日間で黒カビが発生し、ソルビン酸カリでおおわなかったトレイ容器と同じ結果が得られ、微生物による易崩壊性の性質が再び発現した。

【0033】 (実施例 3) pH調節をせずpH8のままのソルビン酸カリのエタノール水溶液を用いた以外は実施例2に準じて成形し、トレイ容器を得た。このトレイ容器へ黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養した結果、経過日数3日間でソルビン酸カリでおおわれなかったトレイ容器には黒カビが発生し、ソルビン酸カリでおおったトレイ容器には経過日数5日間で黒カビが発生した。このようにpH8のソルビン酸カリのエタノール水溶液を用いたトレイ容器は弱い抗菌作用がある事が証明され、保存性のある易崩壊性樹脂トレイ容器成形物を得たが、有機酸による酸性側へのpH調整を実施したソルビン酸カリを利用し、優れた保存性の易崩壊性樹脂トレイ容器成形物を製造すべきである。

【0034】 ソルビン酸カリでおおったトレイ容器の表面を水濡れ雑巾で拭きあげた後、黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気

培養したところ、経過日数3日間で黒カビが発生し、微生物による易崩壊性の性質が再び発現した。

【0035】 (実施例 4) 40mm径山口製作所製YE-40単軸押し出し機にスクリー 圧縮比1.03、 $L/D=25$ 先端マドック付き2重ネジのスクリーを組み込み、スクリーンパックは取り外して無く、ブレカーのみとし、350mm幅でリップクリアランス1.0mmのTダイからエチレン20モル%のエチレンを含む酢酸ビニルの35%ケン化率の部分ケン化物65重量%、水分13重量%、トウモロコシ澱粉12重量%、グリセリン8重量%の成分からなる組成物のシートをシリンダー温度130℃から150℃、72rpmのスクリー回転で厚さ80 $\mu$ mシートを押し出し成形した。この時のモーター負荷電流は37Aであり、樹脂圧力は80kg/cm<sup>2</sup>であった。

【0036】 製造したシートを真空加工機(FVF装置:布施真空加工機製)にプリンカップ金型をセットし、食酢でpH5にした0.3%のソルビン酸エタノール水溶液をスプレー噴霧にて金型の両内面へ散布し、この金型へ以下の真空成形条件でシートからプリンカップ容器を真空成形し、食品用保存剤でおおったカップ成形物を製造した。加熱温度 310℃、成形サイクル 68から47秒、金型温度 室温、圧空圧力 4kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力 50kg/cm<sup>2</sup>、上ヒーター32から13秒、下ヒーター 32から13秒、成形遅れ 0.1秒、成形時差 1秒、ブロー遅れ 0.2秒、ブロー真空 0.5秒、プラグ上昇 0.3秒、真空遅れ 0.1秒、真空 冷却 33秒、圧空遅れ0.1秒、圧空 6秒、冷却遅れ 10秒、冷却ファン 0.1秒、冷却スプレー 1秒、冷却延長 1秒、離形ブロー 0.1秒である。

【0037】 また、食品用保存剤を塗布しないプリンカップも製造した。製造した2種類のプリンカップ容器のそれぞれへ黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養した結果、経過日数3日間でソルビン酸でおおわれなかったプリンカップ容器には黒カビが発生し、ソルビン酸でおおったプリンカップ容器は経過日数50日間が過ぎても全く黒カビは認められない。この結果から、ソルビン酸に抗菌作用がある事が証明され、保存性に優れた真空成形成形物を製造した。ソルビン酸でおおったフィルムの表面を水濡れ雑巾で拭きあげた後、黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養したところ、経過日数3日間で黒カビが発生し、ソルビン酸でおおわれなかったフィルムと同じ結果が得られ、微生物による易崩壊性の性質が再び発現した。

【0038】 (実施例 5) MODERN MACHINERY CO., LTDのEXTRUDER TYPE D-90単軸押し出し空冷インフレ装置を用い、

スクリー は中央マドック付きでスクリーンパック40メッシュ1枚をいれ、ピンチ圧力 2kg/cm<sup>2</sup>で第一ピンチロールを作動させて、55モル%のエチレンを含む変性エチレン・酢ビコポリマーの78%ケン化率の組成物56重量%と水分2重量%、小麦粉澱粉37重量%、およびグリセリン5重量%の成分からなる組成物のインフレフィルムを製造した。シリンダー温度は115℃から150℃であり、ダイ温度は140℃であり、スクリー回転数は15rpmであり、モーター負荷電流は150Aであった。フィルムの引き取り速度は65m/minであり、得られたフィルムの厚さは50 $\mu$ mであった。

【0039】 0.3%のイソチオシアン酸アリル(ミドリ十字社製)のエタノール水溶液の入った容器の中へどぶ漬けした塗布ロールをフィルムの両面から接触する方法でイソチオシアン酸アリルを転写し、最終製品で10 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>塗布したフィルムを製造した。また、イソチオシアン酸アリルでおおわないフィルムも製造した。フィルムの引き取り速度は65m/minであり、得られたフィルムの厚さは50 $\mu$ mであった。製造した2種類のフィルムのそれぞれへ黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養した結果、経過日数3日間でイソチオシアン酸アリルでおおわれなかったフィルムには黒カビが発生し、イソチオシアン酸アリルで表面をおおったフィルムは経過日数7日間が過ぎても全く黒カビが認められなかった。この結果から、イソチオシアン酸アリルに抗菌作用がある事が証明され、保存性に優れた易崩壊性フィルム成形物を製造した。0.3%のミドリ十字社製イソチオシアン酸アリルでおおったフィルムの表面を水濡れ雑巾で拭きあげた後、黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養したところ、経過日数3日間で黒カビが発生し、イソチオシアン酸アリルでおおわれなかったフィルムと同じ結果が得られ、微生物による易崩壊性の性質が再び発現した。

【0040】 (実施例 6) 実施例5の食品用保存剤でおおわないフィルムを揮発性の高いイソチオシアン酸アリルをポリエチレン製袋の中に放置した。このフィルムとイソチオシアン酸アリルを塗布したシートを入れた後、黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養した結果、イソチオシアン酸アリルで表面をおおったフィルムは経過日数6日間が過ぎても全く黒カビが認められなかった。イソチオシアン酸アリルの被覆しなかったフィルムには経過日数3日間で、黒カビが発生した。この事からイソチオシアン酸アリルに抗菌作用がある事が証明され、保存性に優れた易崩壊性樹脂フィルム成形物を製造した。しかし、実施例 5および6のフィルムは極めてワサビ臭の強いフィルムとなり、イソチオシアン酸アリルで保存性を高めた加工成形物は利用面での制約を受けるのは残念であ



る。イソチオシアン酸アリルを塗布したシートをポリエチレン袋から取り出し、ワサビ臭が弱まるまで空气中で放置してから、黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養したところ、経過日数3日間で黒カビが発生し、イソチオシアン酸アリルでおおわなかったフィルムと同じ結果が得られ、微生物による易崩壊性の性質が再び発現した。

【0041】 (実施例 7) 山口製作所製YE-40単軸押し出し機とMBMモノフィラ延伸機でスクリーは圧縮比1.03、 $L/D=25$ の圧縮部ピッチ小で先端マドック付きを使い、スクリーンパックは40メッシュのステンレス製の金網を1枚いれ、7モル%のエチレンを含む変性エチレン・酢ビコポリマーで15%部分ケン化率の組成物57.9重量%と水分14重量%と小麦粉澱粉28重量%およびグリセリン0.1重量%の成分からなる組成物をシリンダー温度127℃から150℃、ダイス温度145℃、スクリー回転数58rpmで21Aにて10%以上の延伸倍率のモノフィラメントを製造した。0.3% $\epsilon$ -ポリリジン(チッソ株式会社製)の70%エタノール水溶液の入った容器の中へどぶ浸けする2本の塗布ロール(キスロール)でモノフィラメントの表面へ転写し、相対する表面のみに最終製品で28 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 塗布したモノフィラメントを製造した。また、塗布ロールを接触させずに $\epsilon$ -ポリリジンでおおわないモノフィラメントも製造した。モノフィラメントの引き取り速度は37m/minであり、得られたモノフィラメントは80デニールであった。

【0042】 製造した2種類のモノフィラメントのそれぞれへ黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で1日間培養した後、真菌用チッソ(株)販売のフードスタンプにてレプリカし、28℃で湿度90%の雰囲気中で3日間培養した。 $\epsilon$ -ポリリジンでおおわないモノフィラメントには極めて多数のコロニーが発生したが、 $\epsilon$ -ポリリジンで表面をおおったモノフィラメントは経過日数10日間を過ぎてもコロニーが発生せず、このことから $\epsilon$ -ポリリジンに抗菌作用がある事が証明され、保存性に優れた易崩壊性プラスチックフィルム成形物を製造した。 $\epsilon$ -ポリリジンでおおったモノフィラメントの表面を水濡れ雑巾で拭きあげた後、黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で1日間培養し、チッソ(株)販売のフードスタンプにてレプリカし、28℃で湿度90%の雰囲気中で3日間培養したところ極めて多数のコロニーが発生し、微生物による易崩壊性の性質が再び発現した。

【0043】 (実施例 8) MODERN MACHINERY CO., LTDのEXTRUDER TYPE D-90単軸押し出し空冷インフレ装置を用い、スクリーは中央マドック付きでスクリーンパック40メッシュ1枚をいれ、ピンチ圧力 2k $\text{g}/\text{cm}^2$

で第一ピンチロールを作動させて、0.5モル%のエチレンを含む95%ケン化率の酢酸ビニル共重合体組成物15重量%と水分18重量%を含むトウモロコシ澱粉21.9重量%とおよびグリセリン0.1重量%とポリカプロラクトン45重量%の成分からなる組成物のインフレフィルムを製造した。シリンダー温度は135℃から165℃であり、ダイ温度は170℃であり、スクリー回転数は25rpmであり、モーター負荷電流は155Aであった。フィルムの引き取り速度は40m/minであり、得られたフィルムの厚さは65 $\mu\text{m}$ であった。

【0044】 0.3%のイソチオシアン酸アリル(ミドリ十字社製)のエタノール水溶液の入った容器の中へどぶ浸けした塗布ロールをフィルムの両面から接触する方法でイソチオシアン酸アリルを転写し、最終製品で10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 塗布したフィルムを製造した。また、イソチオシアン酸アリルをおおわないフィルムも製造した。フィルムの引き取り速度は20m/minであり、得られたフィルムの厚さは60 $\mu\text{m}$ であった。製造した2種類のフィルムのそれぞれへ黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養した結果、経過日数3日間でイソチオシアン酸アリルでおおわれなかったフィルムには黒カビが発生し、イソチオシアン酸アリルで表面をおおったフィルムは経過日数5日間が過ぎても全く黒カビが認められなかった。この結果から、イソチオシアン酸アリルに抗菌作用がある事が証明され、保存性に優れた易崩壊性フィルム成形物を製造した。0.3%のミドリ十字社製イソチオシアン酸アリルでおおったフィルムの表面を水濡れ雑巾で拭きあげた後、黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養したところ、経過日数3日間で黒カビが発生し、イソチオシアン酸アリルでおおわなかったフィルムと同じ結果が得られ、微生物による易崩壊性の性質が再び発現した。

【0045】 (実施例 9) 山口製作所製YE-40単軸押し出し機とMBMモノフィラ延伸機でスクリーは圧縮比1.03、 $L/D=25$ の圧縮部ピッチ小で先端マドック付きを使い、スクリーンパックは40メッシュのステンレス製の金網を1枚いれ、易生分解性樹脂として天然高分子(澱粉)のMater-Bi AF 05Hをシリンダー温度148℃から154℃、ダイス温度155℃、スクリー回転数58rpmで21Aにて10%以上の延伸倍率のモノフィラメントを製造した。0.3% $\epsilon$ -ポリリジン(チッソ株式会社製)の70%エタノール水溶液の入った容器の中へどぶ浸けする2本の塗布ロール(キスロール)でモノフィラメントの表面へ転写し、相対する表面のみに最終製品で28 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 塗布したモノフィラメントを製造した。また、塗布ロールを接触させずに $\epsilon$ -ポリリジンでおおわないモノフィラメントも製造した。モノフィラメントの引

き取り速度は17m/minであり、得られたモノフィラメントは80デニールであった。

【0046】 製造した2種類のモノフィラメントのそれぞれへ黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で1日間培養した後、真菌用チッソ（株）販売のフードスタンプにてレプリカし、28℃で湿度90%の雰囲気中で2日間培養した。ε-ポリリジンでおおわないモノフィラメントには極めて多数のコロニーが発生したが、ε-ポリリジンで表面をおおったモノフィラメントは経過日数10日間を過ぎてもコロニーが発生せず、このことからε-ポリリジンに抗菌作用がある事が証明され、保存性に優れた易崩壊性プラスチックフィルム成形物を製造した。ε-ポリリジンでおおったモノフィラメントの表面を水濡れ雑巾で拭きあげた後、黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で1日間培養し、チッソ（株）販売のフードスタンプにてレプリカし、28℃で湿度90%の雰囲気中で2日間培養したところ極めて多数のコロニーが発生し、微生物による易崩壊性の性質が再び発現した。

【0047】 （実施例 10）山口制作所製40mm単軸押し出し機YE-40にてリップクリアランス1.2mmのコートハンガーダイを用い、市販の澱粉系高分子含有易崩壊性樹脂であるNOVON M4900のフィルムを得た。シリンダー温度は134℃から167℃であり、ダイスは162℃であった。スクリュウ回転数は1分間に32回転で、モーター負荷電流は23Aであった。0.3%ε-ポリリジン（チッソ株式会社製）を含有した70%エタノール水溶液の入った容器の中へ塗布ゴムロールをどぶ浸けし、この塗布ゴムロールで上記フィルム両面へ転写し、最終製品で37μg/cm<sup>2</sup>のフィルムを製造した。また、塗布ゴムロールを接触させずにε-ポリリジンで被わないフィルムも製造した。フィルムの引き取り速度は35m/minであり、得られたフィルムの厚さは45μmであった。

【0048】 製造した2種類のフィルムのそれぞれへ、黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養した結果、経過日数3日間でε-ポリリジンでおおわなかったフィルムは黒カビが発生し、微生物による易崩壊性の性質が発現した。ε 40

ーポリリジンでおおったフィルムは経過日数60日間が過ぎても全く黒カビは認められず、商品価値の高いものであった。このε-ポリリジンでおおったフィルムの表面を水濡れ雑巾で拭きあげた後、上記と同様に黒カビであるアスペルギルス懸濁水を接種し、28℃で湿度90%の雰囲気中で培養したところ、経過日数3日間で黒カビが発生し、微生物による易崩壊性の性質が発現した。この結果から、本発明の易崩壊性成形物は、保存時には保存性に優れ、使用済み後は易崩壊性に優れていた。

【0049】 （比較例）各実施例の中で食品用保存剤を表面に転写法で塗布しなかった易崩壊性樹脂には黒カビが全て発生した事実を各比較例とする。

【0050】

【発明の効果】 本発明の易崩壊性成形物は、加工成形性が良好であり、成形物は優れた寸法安定性を有し、工業的な成型加工が可能であった。また本発明の易崩壊性成形物は、28℃の温度で湿度90%の促進試験に係わらずカビの発生を防止し、成形物を活用した後の拭き取り後の試験では、本来の生物分解性が良好となり、微生物等により崩壊した。澱粉系高分子、水分と生物分解性熱可塑性樹脂からなる組成物を用いた易崩壊性成形物は、より生物分解性がよかった。特にエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物およびポリカプロラク톤の生物分解性がよかった。組成物中の水分の配合量が2〜5重量%の組成物を用いた易崩壊性成形物は、成形加工性に優れ、流動性に優れ、加工成型物の外観も良好であった。生澱粉を変成した化学変性澱粉誘導体、化学分解変性澱粉、酵素変性澱粉、物理的変性澱粉の変成澱粉系高分子を用いた易崩壊性成形物は、外観に優れ生物分解性も良好であった。

【0051】 pH3〜8の防かび剤水溶液を塗布する方法は、金型などの腐食することなく抗菌作用に優れていた。金型またはロールへ防かび剤を塗布後、この金型またはロールで成形する転写法では、雑菌の最も少ない状態で防かび剤が表面塗布されるので、雑菌を持ち込まずに保存性に優れた成型物の加工が可能となり、工業生産性に優れる。このように本発明の易崩壊性成形物は、産業上と環境上の両分野への優れた効果を有し、広く工業的に用いることができた。